

PRODUCTION OF LACTONE MODIFIED UNSATURATED COMPOUND**Publication number:** JP5230192**Publication date:** 1993-09-07**Inventor:** TABUCHI TAKEHARU; TAKEMOTO SHIN**Applicant:** DAICEL CHEM**Classification:****- international:** C08F299/02; C08G63/08; C08F299/00; C08G63/00;
(IPC1-7): C08F299/02; C08G63/08**- european:****Application number:** JP19920036062 19920224**Priority number(s):** JP19920036062 19920224**Report a data error here****Abstract of JP5230192**

PURPOSE: To obtain the subject end carboxyl-containing compound having improved degree of pigmentation in subjecting lactone monomer to ring-opening polymerization in the presence of an unsaturated monomer by using tungstic acid as a catalyst. **CONSTITUTION:** A carboxyl-containing unsaturated monomer (e.g. acrylic acid, or beta-acryloyloxyethylsuccinic acid) is reacted with a lactone monomer (e.g. epsilon-caprolactone) or a caprolactone polymer having 10,000-100,000 molecular weight in the presence of 0.01-10% (preferably 0.1-5%) tungstic acid preferably at 60-120 deg.C to give the objective compound.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230192

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 63/08	N L Z	7211-4 J		
C 08 F 299/02	M R T	7442-4 J		
C 08 G 63/08	N L L	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

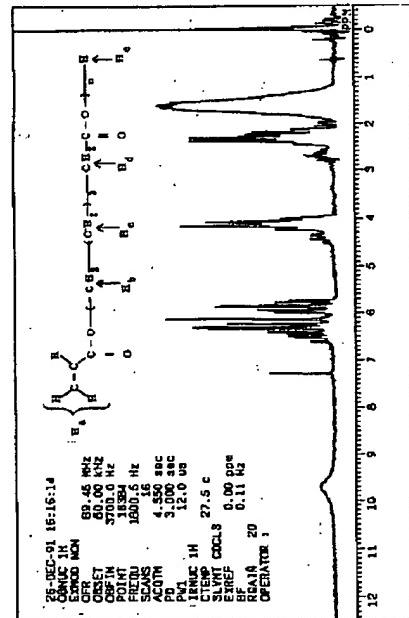
(21)出願番号	特願平4-36062	(71)出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22)出願日	平成4年(1992)2月24日	(72)発明者	田淵 文晴 広島県大竹市玖波6丁目8-5
		(72)発明者	竹本 伸 広島県大竹市玖波6丁目8-5

(54)【発明の名称】 ラクトン変性不飽和化合物の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】着色度が改善された末端カルボキシル基を有するラクトン変性不飽和化合物を提供する。

【構成】カルボキシル基を有する不飽和単量体とラクトンモノマーまたはラクトン重合体とをリンタングステン酸触媒の存在下で反応させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル基を有する不飽和単量体存在下ラクトンモノマーを開環重合する際、リソタングステン酸を触媒として使用することを特徴とする末端カルボキシル基を有するラクトン変性不飽和化合物の製造方法。

【請求項2】カルボキシル基を有する不飽和単量体と分子量10000～100000のカプロラクトン重合体とをリソタングステン酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする末端カルボキシル基を有するラクトン変性不飽和化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は末端カルボキシル基を有するポリエステル不飽和化合物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来、カルボキシル基を有する不飽和単量体としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、 β -メタクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、 β -メタクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -アクリロイルオキシエチルマレイン酸、 β -アクリロイルオキシエチルフタル酸、ビニル酢酸、2-ビニルプロピオン酸、ビニル酪酸などが知られている。

【0003】これらのカルボキシル基を有する不飽和単量体は種々の他のビニルモノマーと共に重合され、熱硬化性塗料、接着剤、紙加工用ポリマーの改質剤、架橋剤、繊維処理剤、アニオニ電着塗料などの原料又は中間体として、あるいは成型用プラスチックス、合成ゴム、吸水性ポリマー等、広範囲の用途に用いられている。

【0004】一般に末端にカルボキシル基を有するポリエステル不飽和単量体を合成する方法としては、 ω -ヒドロキシカルボン酸とカルボキシル基を有する不飽和単量体を反応させる方法、 α 、 ω -ポリエステルジカルボン酸とヒドロキシル基を有する不飽和単量体を反応させる方法、酸無水物、カルボキシル基を有する不飽和単量体およびエポキシ化合物を反応させる方法などが知られている。

【0005】しかし、これらの方法は不飽和結合の全くないもの、または、2個入ったものなどが副生成物として多量に生じる欠点を有している。

【0006】また、別の方法としてカルボキシル基を有する不飽和単量体の金属塩例えは、アクリル酸ナトリウムと ω -ハロゲンカルボン酸、例えは ϵ -クロルカプロン酸を反応させる方法もあるが、この方法は原料となる ω -ハロゲンカルボン酸の製造工程が多くまた、不飽和結合を2個以上導入するには複数の工程を必要とし、さらに副生するハロゲン化金属塩との分離工程も必要とな

2

り、工業的製造方法に至っていないのが現状である。

【0007】また、特開昭60-67446号公報に示されているように、アクリル酸、メタクリル酸などのラジカル重合性不飽和単量体と ϵ -カプロラクトンを酸性触媒下での反応により、末端カルボン酸を有するラクトン変性不飽和化合物を製造する方法がある。しかし、この方法において、生成したポリエステルは著しく着色したものであった。

【0008】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明者らは従来のこれらの欠点のない新規な合成法について鋭意研究した結果、カルボキシル基を有する不飽和単量体とラクトンモノマーまたはラクトン高重合体をリソタングステン酸触媒の存在下で反応させることにより末端カルボキシル基を有するラクトン変性不飽和化合物が得られ、また生成物の着色度が改善されることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】

20 【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は「カルボキシル基を有する不飽和単量体とラクトンモノマーまたはラクトン重合体とをリソタングステン酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする末端カルボキシル基を有するラクトン変性不飽和化合物の製造方法」である。

【0010】本発明によれば、原料として用いるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体がもつラジカル重合性官能基の数と同一のラジカル重合性官能基を有する末端カルボキシル基を有するカプロラクトン変性不飽和化合物を製造することができ、特にカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和化合物としてアクリル酸、メタクリル酸を用いた場合には、ラジカル重合性官能基を全く含まない化合物や2個以上含む化合物を生成させることなく、ラジカル重合性官能基を必ず1個含むカプロラクトン変性不飽和化合物を製造することができる。

【0011】得られたカプロラクトン変性不飽和化合物は、反応性に富むカルボキシル基を片末端に有し、さらに、このカルボキシル基から遠く離れたところにラジカル重合性不飽和基があるという特徴をもっている。

40 【0012】本発明で使用されるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、アクリル酸、 β -アクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -アクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -アクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸、 β -メタクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -メタクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル（アルキル基の炭素数1～12）などが挙げられる。

50 【0013】ラクトンモノマーとしては、 ϵ -カプロラ

クトンの他にトリメチルカプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトンなどが挙げられる。

【0014】これらのラクトンモノマーは、単独で用いることもできるし、併用して用いることも可能である。また、カプロラクトン重合体としては、分子量10000～100000であるダイセル化学工業(株)品のPCL-Hを用いることができる。さらに、 δ -バレロラクトン等他のラクトン化合物の重合体、カプロラクトンと他のラクトンとの共重合体を用いることができる。またポリカプロラクトンと併用して用いることも可能である。その使用量は、目的物の分子量に応じて決まり、また触媒量、触媒の種類によって影響をうけるがカルボキシル基を有する不饱和单量体100重量部(以下、単に部と称する)に対して50～2000部が好ましい。

【0015】カルボキシル基を有する不饱和单量体とカプロラクトンモノマーまたはカプロラクトン重合体との反応は0～150℃、好ましくは60～120℃で行なう。50℃より低い温度では反応速度が小さく、また150℃以上の温度では着色の度合いが大きく、さらに不飽和結合の重合等の副反応が起こり易くなり好ましくない。

【0016】本発明で使用される触媒は、リンタングステン酸である。リンタングステン酸としては、ドデカウオルフラモリン(V)酸、オクタデカウォルフラモニン(V)酸などが挙げられる。触媒の使用量は0.01%～10%、好ましくは0.1～5%である。

【0017】また、触媒の使用量により目的物の分子量を調節することができる。

【0018】この反応にはカルボキシル基を有する不饱和单量体の二重結合の重合を阻止する適当な禁止剤の存在下に行なうことが好ましい。

【0019】禁止剤としてはヒドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、フェノチアジン、メチルヒドロキノン、2,5-ジーセーブチルキノン、ヒドロキノン等が含まれる。

【0020】また、重合を防止するため、反応系内に酸素または空気を吹き込みながら、反応を行うことが好ましい。

【0021】反応は無溶剤で行っても良いし、酸触媒、ラクトン高重合体、およびカルボキシル基を有する不饱和单量体と反応しないもの、すなわちベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素中で行っても良い。

【0022】溶剤を使用するのは反応終了後の系内の反応粗液の粘度を低下させる効果があり、かつ、反応中の温度コントロールなどを容易にするためである。

【0023】不活性な溶剤の使用の有無は本発明の反応性单量体組成物の使用目的に応じて任意に選定できる。すなわち、塗料等溶剤が含まれていても良いような製品向けの場合には使用可能である。また、当然のことながら、不活性な溶剤は反応終了後の反応粗液に添加しても

良い。

【0024】不活性な溶剤の使用量は5～80重量%、好ましくは10～50重量%である。以上のようにして生成した末端にカルボキシル基を有するラクトン変性不饱和化合物を含む反応液から、中和、吸着等の処理により触媒を除去し、また、必要に応じて、水洗、蒸留等の操作により末端にカルボキシル基を有するラクトン変性不饱和化合物の单一品または ϵ -カプロラクトンの附加モル数の異なる混合物が得られる。

10 【0025】また、特開昭60-67446号公報に示されているようなラクトンとカルボン酸を酸触媒存在下反応することにより末端カルボキシル基を有するラクトン変性不饱和化合物を得ることができが、この反応では、時間とともに反応生成物がかっ色へと着色していく。ここに述べた製法では、リンタングステン酸触媒を用いることにより、末端カルボキシル基を有するラクトン変性不饱和化合物の着色度を、特開昭60-67446号公報に示されているような酸触媒を用いた場合よりも減少させることができる。

20 【0026】以下に実施例および比較例をあげて本発明の具体例を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるのものではない。

【0027】比較例1

空気導入管、温度計、冷却器、攪拌装置を備えたフランコにアクリル酸720.6g、 ϵ -カプロラクトン1141.8g、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.4084gおよび、触媒としてp-トルエンスルホン酸1水塩55.9gを入れ空気を通しながら、80℃で27時間加熱した。

30 【0028】その後、1.05当量の10%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を加え中和し、減圧下、80℃で加熱しながら、未反応のアクリル酸を除去し、ろ過し、カプロラクトン変性アクリレートを得た。

【0029】このものの性状を調べた結果以下の通りである。

【0030】

酸価(mg KOH/g)	214.17
--------------	--------

粘度(cP, 45°C)	40.5
--------------	------

色相(ガードナー)	14
-----------	----

40 水分(%) 0.078

¹H-NMRスペクトル

図1

実施例1

空気導入管、温度計、冷却器、攪拌装置を備えたフランコに、アクリル酸558.0g、 ϵ -カプロラクトン442.0g、禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.0299gおよび触媒としてリンタングステン酸30.01gを入れ空気を通しながら80℃で20時間加熱した。

50 【0031】その後、水洗により、リンタングステン酸を除去し、減圧下、80℃で加熱しながら未反応のア

5

リル酸を除去し、カプロラクトン変性アクリレートを得た。

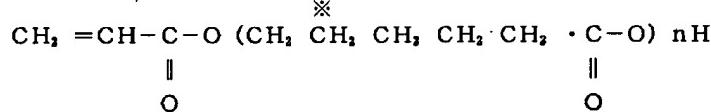
*

6

酸価 (mg KOH/g)	201.8
粘度 (cp, 25°C)	90.5
色相 (ガードナー)	3
水分 (%)	0.060
¹ H-NMRスペクトル	図2
ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー	図3

¹H-NMRは日本電子(株)のJNM-EX90分光機を用い、CDCl₃中、室温で測定することにより得られた。

【0033】このスペクトルでδ5.6~6.7の多重線はアクリル基の水素H_aにδ3.9~4.5の多重線はε-カプロラクトンに由来する酸素に隣接しているメチレン水素H_bに、δ2.2~2.6の多重線はカルボニル基に隣接するメチレン水素H_dに、δ10.6の一重線は、カルボキシル基の酸性水素H_eにそれぞれ、帰属できる。



実施例2

実施例1と同様の装置を備えたフラスコにアクリル酸111.60g、ε-カプロラクトン88.41g、禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.059gおよび触媒としてリンタングステン酸2.01gを入れ空気を通じながら、80°Cで20時間加熱した。

【0036】その後、水洗により、リンタングステン酸を除去し、減圧下、80°Cで加熱しながら未反応アクリル酸を除去し、カプロラクトン変性アクリレートを得た。このものの性状を調べた結果以下の通りである。

【0037】

酸価 (mg KOH/g)	160.3
粘度 (cp, 25°C)	130
色相 (ガードナー)	2
水分 (%)	0.063

実施例3

実施例1と同様の装置を備えたフラスコにアクリル酸111.61g、ε-カプロラクトン88.39g、禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.060gおよび触媒としてリンタングステン酸0.203gを入れ空気を通じながら、80°Cで20時間加熱した。その後、水洗により、リンタングステン酸を除去し、減圧下、80°Cで加熱しながら、未反応アクリル酸を除去し、カプロラクトン変性アクリレートを得た。

【0038】このものの性状を調べた結果以下の通りであった。

【0039】

酸価 (mg KOH/g)	129.3
粘度 (cp, 25°C)	220

※【0034】触媒としてp-トルエンスルホン酸を用いて比較例で得られたカプロラクトン変性アクリレート(図1)と非常によく一致しており、同一の化合物と考えられる。また、GPCにおいても比較例と同様の分子量分布を持つことから、カプロラクトン変性アクリレートの生成が示唆できる。以上のことから得られた末端カルボン酸を有するポリエステルの示性式は次のような構造を有していることが明らかである。

【0035】

★色相 (ガードナー)	1
水分 (%)	0.072

実施例4

実施例1と同様の装置を備えたフラスコにアクリル酸111.60g、ε-カプロラクトン66.31g、トリメチルカプロラクトン22.10g、禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.060gおよび触媒としてリンタングステン酸6.03gを入れ、空気を通じながら、80°Cで20時間加熱した。その後、水洗により、リンタングステン酸を除去し、カプロラクトン変性アクリレートを得た。

【0040】このものの性状を調べた結果以下の通りであった。

【0041】

酸価 (mg KOH/g)	193.2
粘度 (cp, 25°C)	115
色相 (ガードナー)	3
水分 (%)	0.054

実施例5

実施例1と同様の装置を備えたフラスコにアクリル酸18.61g、カプロラクトン重合体としてPCL-H7[ダイセル化学工業(株)製]28.70g、禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.0158gおよび触媒としてリンタングステン酸1.42gを入れ、空気を通じながら、80°Cで5時間加熱した。

【0042】これを室温まで、冷却し、性状を調べた結果以下の通りであった。

【0043】

★50 酸価 (mg KOH/g)	293.8
-------------------	-------

7

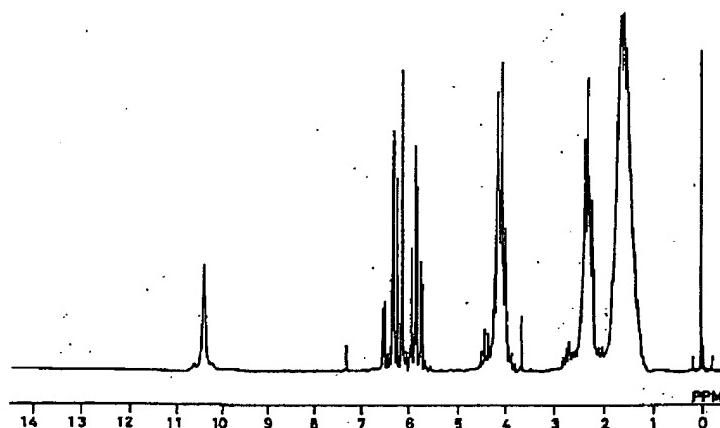
色相（ガードナー）	1
粘度 (cP, 45°C)	150
水分 (%)	0.076
【図面の簡単な説明】	
【図1】図1は比較例1において得られたカプロラクトン変性アクリレートの ¹ H-NMRスペクトルである。	
【図2】図2は実施例1において得られたカプロラクトン変性アクリレートの ¹ H-NMRスペクトルである。	

8

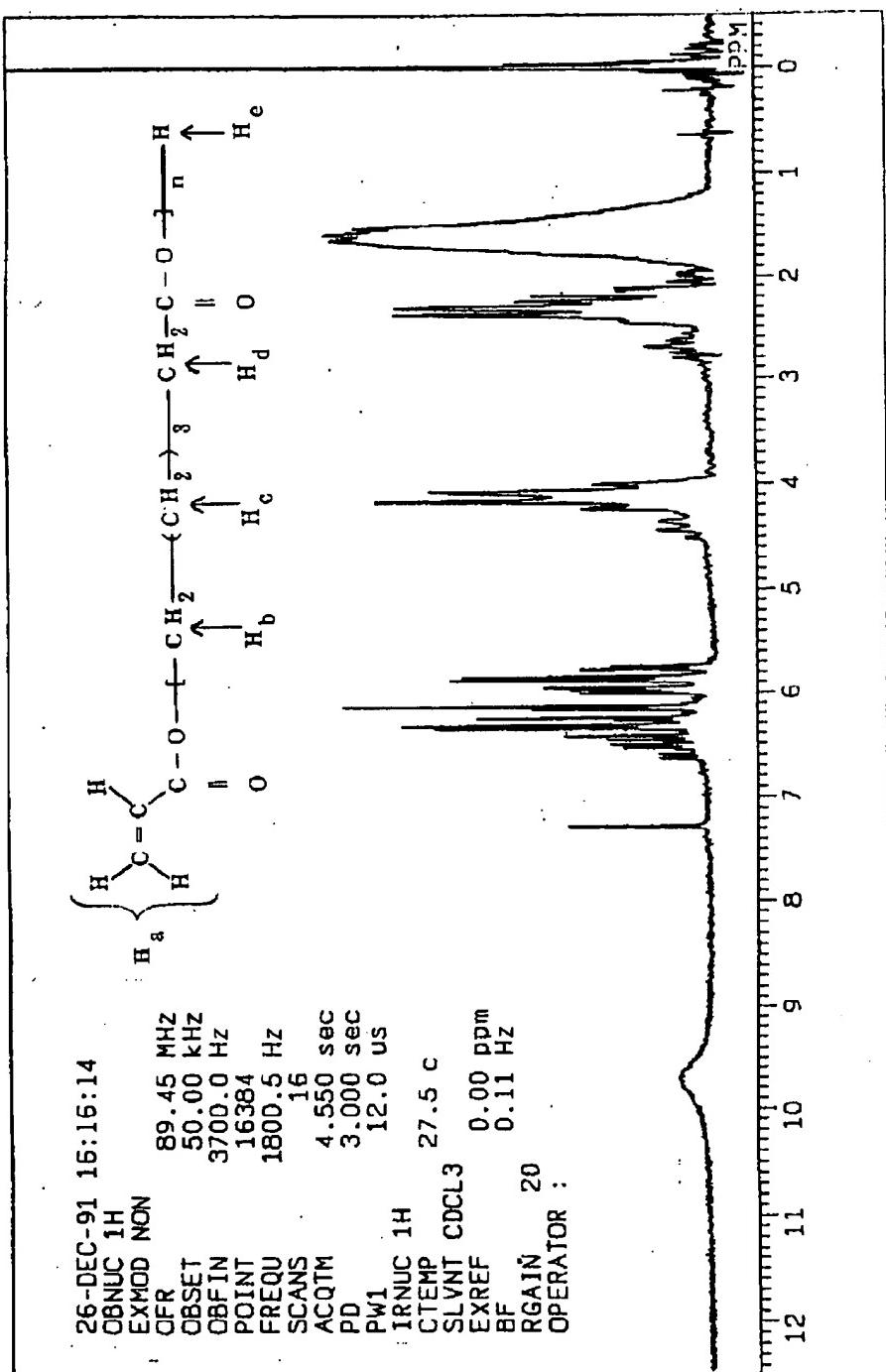
ン変性アクリレートの¹H-NMRスペクトルである。
 【図3】図3は実施例1において得られたカプロラクトン変性アクリレートのゲルパーミエイションクロマトグラムである。

【符号の説明】
 なし

【図1】



【図2】



【図3】

OPERATING CONDITIONS
SAMPLE ~~~~~

INSTRUMENT ~~~~~ SHIMADZU HPLC LC-6A SYSTEM
 COLUMN(GADE) ~~~~~ SHODEX KF-800P 10mm × 4.6mm φ
 COLUMN ~~~~~ SHODEX KF-804 300mm × 8 mm φ
 KF-802.5
 KF-801
 AUTO INJECTER ~~~~~ SHIMADZU SIL-6B
 RI DETECTOR ~~~~~ SHIMADZU RID-6A
 SYSTEM CONTROLLER ~~~~~ SHIMADZU SCL-6B
 DATA PROCESSOR ~~~~~ SHIMADZU C-R4A
 MOBILE PHASE ~~~~~ THF
 FLOW RATE ~~~~~ 1.0 ml/min (Press. 55 kgf/cm²)
 SAMPLE SIZE ~~~~~ 20 μl (10 倍希釈)
 COLUMN TEMP. ~~~~~ 50 °C
 CHART SPEED ~~~~~ 2.5 mm/min

